

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3035726号

(P3035726)

(45) 発行日 平成12年4月24日 (2000. 4. 24)

(24) 登録日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 1 0 M 101/00

C 1 0 M 101/00

B 0 1 J 13/16

C 0 8 K 9/10

C 0 8 K 9/10

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

B 0 1 J 13/02

D

101/16

C 0 8 L 101/00

請求項の数 5 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-129259

(22) 出願日

平成8年4月26日 (1996. 4. 26)

(65) 公開番号

特開平9-290145

(43) 公開日

平成9年11月11日 (1997. 11. 11)

審査請求日

平成9年2月17日 (1997. 2. 17)

(73) 特許権者

396009388

星野化工株式会社

神奈川県厚木市旭町5丁目19番4号

(72) 発明者

星野 宏文

神奈川県厚木市旭町5丁目19番4号 星

野化工株式会社内

(72) 発明者

吉見 直喜

神奈川県横浜市南区永田山王台27-4

(74) 代理人

100097098

弁理士 吉原 達治

審査官

中村 泰三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含油マイクロカプセル、その製造方法及びマイクロカプセル配合樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 三次元化ウレタン高分子膜により液状潤滑油を被覆してなる含油マイクロカプセル。

【請求項2】 構造式が化1で示される芳香族系多価イソシアネート、脂肪族系多価イソシアネート及び液状潤滑油を含む疎水性液体を作り、

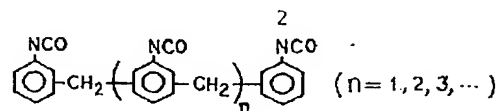
前記疎水性液体を親水性液体中に乳化分散させ、

前記親水性液体中に多価アルコールと架橋剤とを添加し、

前記疎水性液体の液滴表面において重合反応と架橋反応とを同時に進行させて生成される三次元化ウレタン高分子膜により前記潤滑油の液滴を被覆する各工程を含む、

請求項1記載のマイクロカプセルの製造方法。

【化1】



【請求項3】 請求項1記載の含油マイクロカプセルをポリウレタンエラストマーに配合してなるマイクロカプセル配合樹脂組成物。

【請求項4】 脂肪族系多価イソシアネートと芳香族系多価イソシアネートとの混合物に対する潤滑油の重量比が好ましくは4/4以上15/4以下、

前記イソシアネート混合物中の脂肪族系多価イソシアネートに対する芳香族系多価イソシアネートの重量比が好ましくは1/7以上15/1以下、

前記イソシアネート混合物に対する多価アルコールの重量比が好ましくは1/16以上12/16以下、

前記イソシアネート混合物に対する架橋剤の重量比が好

ましくは0.01/8以上0.2/8以下の範囲である請求項2記載の製造方法。

【請求項5】前記ポリウレタンエラストマーが、前記含油マイクロカプセルを配合したポリウレタンブレポリマーの注型重合反応により目的成形品の形成と同時に生成される請求項3記載のマイクロカプセル配合樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、三次元化ウレタン高分子膜により液状潤滑油を被覆した含油マイクロカプセル及び、その製造方法、ならびに、かかる含油マイクロカプセルを配合した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、合成樹脂の摩擦・摩耗特性を向上させるため、潤滑油を添加する種々の方法が知られている。例えば、油保持担体として大きい比表面積を有する有機・無機粉末を用い、これらに潤滑油を吸収させて基体樹脂に分散させる方法（特公昭48-37572、同53-11018等）、あるいは、潤滑油を吸収させたマイクロポーラスビーズを基体樹脂に分散させる方法（特公平7-91454）である。

【0003】しかしながら、これらの方法では、潤滑油が油保持担体又は油保持剤に保持された状態で基体樹脂に分散しているため摺動界面に潤滑油が移行し難く、過酷な使用条件下ではなお潤滑性が不十分であるという点、比較的短期間のうちに油が枯渇してしまい潤滑効果の持続性に欠ける点、あるいは、油が樹脂の表面に浸出しているため成形機のスクリーへの食い込みが悪く、成形加工が困難である等の問題点があった。

【0004】また、固体潤滑剤を基体樹脂に分散させた樹脂組成物が用いられる。固体潤滑剤としてはグラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等、基体樹脂としてはポリウレタンエラストマーその他が挙げられる。例えば、数十ミクロンに粉碎した5重量%程度のPTFEをポリウレタンエラストマー中に分散させた樹脂組成物である。しかしながら、固体潤滑剤には黒色のものが多く、目的物の色彩が黒以外の場合には選択対象が限られる点、PTFEを配合したものは他物品との摩擦により音（いわゆる“鳴き”）を発する点、また、摩擦係数がやや大きく、荷重が増すと摩擦量が増大する等の問題点がある。

【0005】従来技術における上記の各種問題点を解決するものとして、潤滑油を高分子物質の薄膜で被覆した含油マイクロカプセルを基体樹脂に添加することにより、成形時に油分離によるトラブルがなく、成形品の摺動界面での油の浸出が良好であると共に、油の保持性も良好な摺動用含油樹脂組成物が提案されている（特開平1-129067）。

【0006】しかし、この提案では、マイクロカプセル

はそれを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や加工時の熱によって破壊されるものであってはならないとしているものの、具体的な技術内容の開示に乏しく、例えば基体樹脂として加工温度が170～190℃のポリアセタール樹脂を使用する場合には、マイクロカプセルの壁物質としては尿素系熱硬化性樹脂が適するとの記載があるのみで、実施例中にもその合成法などの詳細な技術内容は開示されていない。

【0007】一方、感圧複写紙用マイクロカプセルの分野では、コンプレックスコアセルベーション法、シンプルコアセルベーション法、界面重縮合法、in-situ重合法等のマイクロカプセル製造方法が知られている。これらの技術の中に、壁材料がポリウレタンからなるマイクロカプセルの製造方法がある（特開昭57-140638、同58-3898等）。これらは、いずれも構造式が化1で示される芳香族多価イソシアネートと、脂肪族系多価イソシアネートとを含む疎水性液体を親水性液体中に乳化分散させ、界面重合法で高分子物質を生成させ、疎水性液滴を被覆するものである。

【化1】

【0008】本発明者らは、上記の壁材料がポリウレタンからなる感圧複写紙用マイクロカプセルの製造方法を、潤滑油含有マイクロカプセルの製造に適用することを試みた。しかし、得られた含油マイクロカプセルは、これを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されて油が分離するため、成形機のスクリーへの食い込みが悪く、成形が困難であることが判明した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の有する上記問題点を解決するためになされたものであり、取り扱いが容易で、成形時に油分離によるトラブルがなく、成形性に優れた油保持体を用い、かつ、摺動界面での油の浸出が適度に抑制されて油の保持性が良好であり、従って長期にわたり潤滑性能を持続することができる含油マイクロカプセル及びその製造方法、ならびに、このような含油マイクロカプセルを配合した樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、液状潤滑油保持体としてのマイクロカプセルに適切な機械的強度を付与する必要がある、この要請はマイクロカプセルを、例えば三次元網構造を有するウレタン高分子膜で形成すれば満足されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】かくして本発明により、（1）三次元化ウレタン高分子膜により液状潤滑油を被覆してなる含油マイクロカプセル、（2）構造式が化1で示される芳香族系多価イソシアネート、脂肪族系多価イソシアネート及び液状潤滑油を含む疎水性液体を作り、前記疎水性液体

を親水性液体中に乳化分散させ、前記親水性液体中に多価アルコールと架橋剤とを添加し、前記疎水性液体の液滴表面において重合反応と架橋反応を同時に進行させて生成される三次元化ウレタン高分子膜により前記潤滑油の液滴を被覆する各工程を含む、上記(1)記載のマイクロカプセルの製造方法、

【化1】及び、(3)上記(1)記載の含油マイクロカプセルをポリウレタンエラストマーに配合してなるマイクロカプセル配合樹脂組成物、が提供される。

【0012】上記(1)記載の含油マイクロカプセルは、その壁膜が三次元網構造を有するウレタン高分子で形成されているため、一定の機械的強度を有し、これを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されることがなく、従って、このマイクロカプセルを配合した樹脂組成物は油分離によるトラブルなく成形可能である。

【0013】上記(2)記載の製造方法では、分子間架橋により三次元網構造の高分子膜を生成するために、架橋剤と多価アルコールを併用することを特徴とする。生成される高分子膜の機械的強度は膜厚と架橋密度の両面から定まり、膜厚は主として潤滑油に対するイソシアネートの重量比により、架橋密度は主として架橋剤と多価アルコールの量により定められる。従って、反応液成分を調整することにより適切な機械的強度が付与されたウレタン高分子膜が生成される。

【0014】本製造方法の実施に際しては、液状潤滑油に芳香族系多価イソシアネートと脂肪族系多価イソシアネートを溶解して疎水性液体を作り、これを水を主体とする親水性液体に注加して高速に攪拌し乳化分散させる。親水性液体に多価アルコールを添加して昇温し、これに架橋剤を溶解させ、疎水性液体の液滴表面で重合反応と架橋反応を同時に進行させる。こうして液滴表面に三次元網構造の高分子膜を生成させ、液状潤滑油を被覆させて含油マイクロカプセルを形成し、これを分離、乾燥して流動性のよい粉末状のマイクロカプセルを得る。かくして得られたマイクロカプセルは、基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されることがなく、しかも摺動面での圧力と摩擦により破れて潤滑油を浸出させる。

【0015】上記の製造方法における芳香族系多価イソシアネートとしてはトリフェニルジメチレントライソシアネート、テトラフェニルトリメチレントライソシアネート、ペンタフェニレンテトラメチレンペンタイソシアネート等、又はこれらの含有物が、また脂肪族系多価イソシアネートとしてはトリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート等が例示され、多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミ

ン等の3官能ポリオール、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、メチルグルコジット、芳香族ジアミン等の4官能ポリオール、ソルビトール等の6官能ポリオールが、さらに、架橋剤としてはメチレンビス-オルソ-クロロアニリン(MOCA)、メレンジアニリン/NaCl複合物、1, 2-ビス(2-アミノフェニル-チオ)エタン、トリメチレンジメチル-*p*-アミノベンゾエート等が例示される。

【0016】上記(3)記載の樹脂組成物は、ポリウレタンエラストマーを基体樹脂とし、これにウレタン高分子膜を備えた含油マイクロカプセルを配合分散させたものであるから、基体樹脂とマイクロカプセルとの親和性が良好であり、かつ粉末状のマイクロカプセルは流動性が良好であるので均一な分散状態が得られる。また、マイクロカプセルを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されることがなく、従って、本樹脂組成物は油分離によるベタツキやトラブルなく成形可能である。こうして得られた樹脂組成物成形品は優れた機械的特性を示し、高荷重用耐摩擦材料として好適に使用可能である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明に係る製造方法(2)の好適な実施形態として、(4)脂肪族系多価イソシアネートと芳香族系多価イソシアネートとの混合物に対する潤滑油の重量比が好ましくは4/4以上15/4以下、さらに好ましくは5/4以上10/4以下、前記イソシアネート混合物中の脂肪族系多価イソシアネートに対する芳香族系多価イソシアネートの重量比が好ましくは1/7以上15/1以下、さらに好ましくは3/5以上3/1以下、前記イソシアネート混合物に対する多価アルコールの重量比が好ましくは1/16以上12/16以下、さらに好ましくは4/16以上8/16以下、前記イソシアネート混合物に対する架橋剤の重量比が好ましくは0.01/8以上0.2/8以下、さらに好ましくは0.05/8以上0.1/8以下の範囲である上記(2)記載の製造方法、を挙げることができる。

【0018】実施形態(4)において、上記イソシアネート混合物に対する潤滑油の重量比(潤滑油/混合物)が4/4未満の場合は高分子膜の膜厚が過大となり、また15/4を超えると膜厚が不足して好ましくない。脂肪族系多価イソシアネートに対する芳香族系多価イソシアネートの重量比が1/7未満の場合は糸状ポリマーができ易く、また15/1を超えると重合速度が低下するので好ましくない。また上記混合物に対する多価アルコールの重量比が1/16未満の場合はイソシアネートの官能基が残留し、12/16を超えるとアルコールが残留するので好ましくない。さらに、上記混合物に対する架橋剤の重量比が0.01/8未満の場合は架橋密度が低下して高分子膜の機械的強度が不足し、また0.2/8を超えると架橋密度が過大となり高分子膜が硬くなり

すぎて好ましくない。従って、反応液の各成分量を記載の数値範囲内に調整する必要があるが、その中間にさらに好適な範囲がある。

【0019】本発明に係る樹脂組成物(3)の好適な実施形態として、(5)前記ポリウレタンエラストマーが、前記含油マイクロカプセルを配合したポリウレタンブレポリマーの注型重合反応により目的成形物品の形成と同時に生成される上記(3)記載のマイクロカプセル配合樹脂組成物、を挙げることができる。

【0020】樹脂組成物(3)の一般的な形態は、予め10 粉碎したポリウレタンエラストマーに含油マイクロカプセルを分散させ、これを押出機によりベレット化したものである。この場合は、射出成形法により目的とする摺動用部材に成形する。これに対して実施形態(5)はいわゆる注型樹脂と呼ばれる形態である。この場合は、鎖延長剤を添加して型中で重合させることにより目的物を成形する。

【0021】

【実施例】以下において、本発明に係る含油マイクロカプセルの製造事例及び、このマイクロカプセルを配合した20 摺動用部材の摩耗試験結果を示し、かつ、比較例と対照して本発明の効果を検証する。

【0022】(実施例1) 鉱油(200#)100部に芳香族系多価イソシアネート[日本ポリウレタン(株)製MR-100]40部と、脂肪族系多価イソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネート40部を溶解して疎水性液体を、ポリビニルアルコール9部を水9*

*00部に溶解した親水性液体に添加し、600rpmで攪拌して乳化させた。攪拌途上で親水性液体に多価アルコールであるトリメチロールプロパン35部を加えて60℃に昇温し、架橋剤MOCA10部を加えて60分間反応する。反応液は2層に分離するので、上層のマイクロカプセルを遠心分離機で水洗、濾過して乾燥し、200gの粉状含油マイクロカプセルを得た。

【0023】ポリエステル型ポリウレタンブレポリマー[日本ポリウレタン(株)製コロネートC-404

7]を80℃に加熱して、上記で得た含油マイクロカプセルを添加し、脱泡後1、4ブタンジオール4部を添加して攪拌混合し、20分後、120℃に加熱した金型に注型し、20分間放置した。上型を載せて120℃、40分間一次加硫し、さらに120℃、10時間二次加硫を行い、マイクロカプセルの含有量が0、5又は10重量%である成形品を得た。

【0024】その摩耗試験結果及び機械的特性は表1に示す通りで、摩擦係数の時間変化は図1に示す通りであった。例えば、含油マイクロカプセル10重量%を添加したものでは摩擦係数 μ は0.21程度で安定しており、摩耗量はほとんどゼロであった。また、マイクロカプセルの含有量0のものからの、硬さ(JIS-A)、100%引張応力(kgf/cm²)、伸び(%)、引張強さ(kgf/cm²)等の機械的特性の低下も小さく、実用性の範囲にあった。

【表1】

		実施例1			実施例2			比較例	
基体樹脂の種類		注型樹脂			熱可塑性エラストマー			熱可塑性エラストマー	
マイクロカプセル添加量(wt%)		0	5	10	0	5	10	—	—
PTFE添加量(wt%)		—	—	—	—	—	—	0	5
摩耗量(μ m)*		55.6	1.1	0.7	15.6	1.6	0.5	30	20
機械的特性	硬さ(JIS-A)	91	88	85	91	88	86	83	95
	100%引張応力	83	63	55	92	82	75	120	125
	伸び(%)	450	310	250	620	540	480	500	380
	引張強さ	280	204	180	430	321	290	436	410

*摩耗試験条件：荷重=5kgf/cm² 速さ=1m/min 時間=20hr 潤滑=ドライ

【0025】(実施例2) 鉱油(200#)100部に芳香族系多価イソシアネート[日本ポリウレタン(株)製MR-400]40部と、脂肪族系多価イソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネート40部を溶解した疎水性液体を、ポリビニルアルコール9部を水900部に溶解した親水性液体に添加し、600rpmで

攪拌して乳化させた。攪拌途上で親水性液体に多価アルコールであるペンタエリスリトール35部を加えて60℃に昇温し、架橋剤MOCA10部を加えて60分間反応する。反応液は2層に分離するので、上層のマイクロカプセルを遠心分離機で水洗、濾過して乾燥し、210gの粉状含油マイクロカプセルを得た。

【0026】高分子ポリオール100部を110℃に加熱し脱泡後、離型剤3部とジイソシアネートMDI112部と、鎖延長剤1、4ブタンジオール45部を混合して反応させ、110～120℃で型に流し込み、90℃で20時間熱成後粉碎した。上記で得た含油マイクロカプセルを配合して押出機でペレットを製造し、射出成形機で製品を成形し、マイクロカプセルの含有量が0、5又は10重量%である成形品を得た。

【0027】その摩耗試験結果及び機械的特性は表1に示す通りで、摩擦係数の時間変化は図2に示す通りであった。例えば、含油マイクロカプセル10重量%を添加したものでは摩擦係数 μ は0.32程度で安定しており、摩耗量はほとんどゼロであった。また、マイクロカプセルの含有量0のものからの機械的特性の低下も小さく、実用性の範囲にあった。

【0028】(比較例)上記実施例1及び2に対比すべき比較例として、固体潤滑剤として0又は5重量%のPTFEを熱可塑性エラストマーに添加した耐摩擦摩耗材料を取り上げ、その摩擦係数と摩耗量を測定した。摩耗試験結果及び機械的特性は表1に示す通りで、摩擦係数の時間変化は図3に示す通りであった。

【0029】成形品の摩耗試験は、図4に示す摩擦摩耗試験機を用いて行った。図4において参照符号1は摩擦試験に供する試験片、2は円筒状をなす相手材、3は摩擦面である。相手材2を試験片1の上に置き、下方に向けて負荷荷重を掛けながら相手材2を中心軸の回りに回転させる。上記実施例及び比較例における成形品の摩耗試験では、相手材の材質はS45C、荷重は5kgf/cm²、線速度は1m/min、潤滑状態はドライで、20時間連続的に摩擦回転を行い、摩擦係数 μ と摩耗量(μm)を測定した。

【0030】

【発明の効果】本発明に係る含油マイクロカプセルは、これを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加*

*工時の熱によって破壊されることがなく、従って、このマイクロカプセルを配合した樹脂組成物は油分離によるトラブルなく成形可能である。

【0031】本発明に係る含油マイクロカプセルの製造方法では、分子間架橋により三次元網構造の高分子膜を生成するために、架橋剤と多価アルコールを併用することを特徴とする。生成される高分子膜の機械的強度は膜厚と架橋密度の両面から定まり、主として潤滑油に対するイソシアネートの重量比により膜厚を制御し、主として架橋剤と多価アルコールの量により架橋密度を制御することにより適切な機械的強度が付与されたウレタン高分子膜が生成される。

【0032】本発明に係る含油マイクロカプセル配合樹脂組成物では、基体樹脂とマイクロカプセルとの親和性が良好で均一な分散状態が得られ、また、マイクロカプセルが添加分散時混合剪断力や加工時の熱によって破壊されることがない。従って、本樹脂組成物は油分離によるベタツキやトラブルなく成形可能であり、得られた成形品は優れた機械的特性を示し、高荷重用耐摩擦摩耗材として好適に使用可能である。

【0033】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1としての成形品における摩擦係数の時間変化を示すグラフである。

【図2】実施例2としての成形品における摩擦係数の時間変化を示すグラフである。

【図3】比較例としての成形品における摩擦係数の時間変化を示すグラフである。

【図4】摩擦摩耗試験機の説明図である。

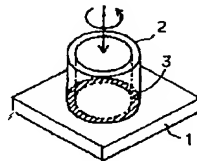
【符号の説明】

1…試験片

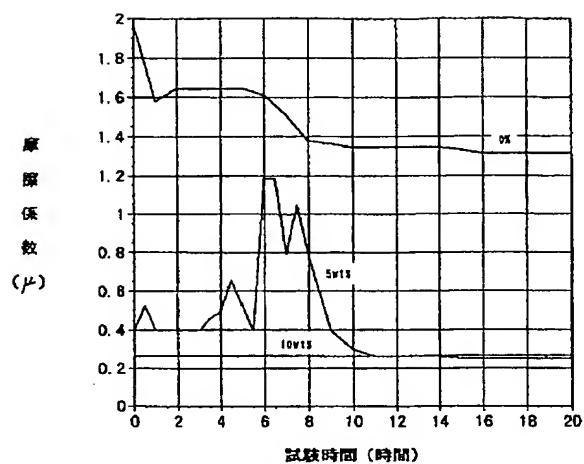
2…相手材

3…摩擦面

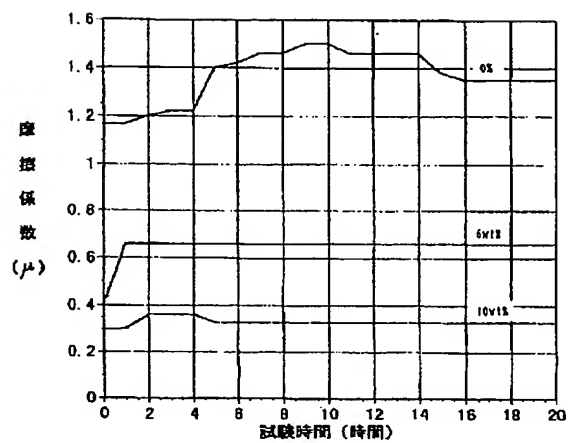
【図4】



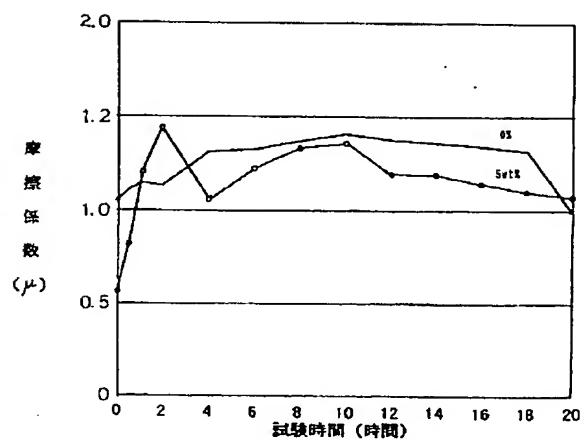
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

// C I O N 20:06

40:00

(56)参考文献 特開 平4-290538(JP,A)
特開 平1-129067(JP,A)
特開 昭57-140638(JP,A)
特開 昭52-33810(JP,A)
特開 昭57-19660(JP,A)
特開 昭60-156545(JP,A)
特開 平2-97596(JP,A)
特開 平2-294395(JP,A)
特開 昭48-174(JP,A)
特開 昭49-121787(JP,A)
特開 昭60-227828(JP,A)
特開 昭59-172654(JP,A)
特開 昭61-86941(JP,A)
特開 平5-320276(JP,A)
特開 平2-1798(JP,A)
特開 平7-26153(JP,A)
特開 昭61-254633(JP,A)
特開 昭58-3898(JP,A)
特開 平6-158071(JP,A)
特公 昭46-18127(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C10M 101/00
B01J 13/16
C08K 9/10
C08L 75/04
C08L 101/16